

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-148656

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

(51)Int.Cl.

G02F 1/1341

(21)Application number : 04-296814

(71)Applicant : SEKISUI FINECHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.1992

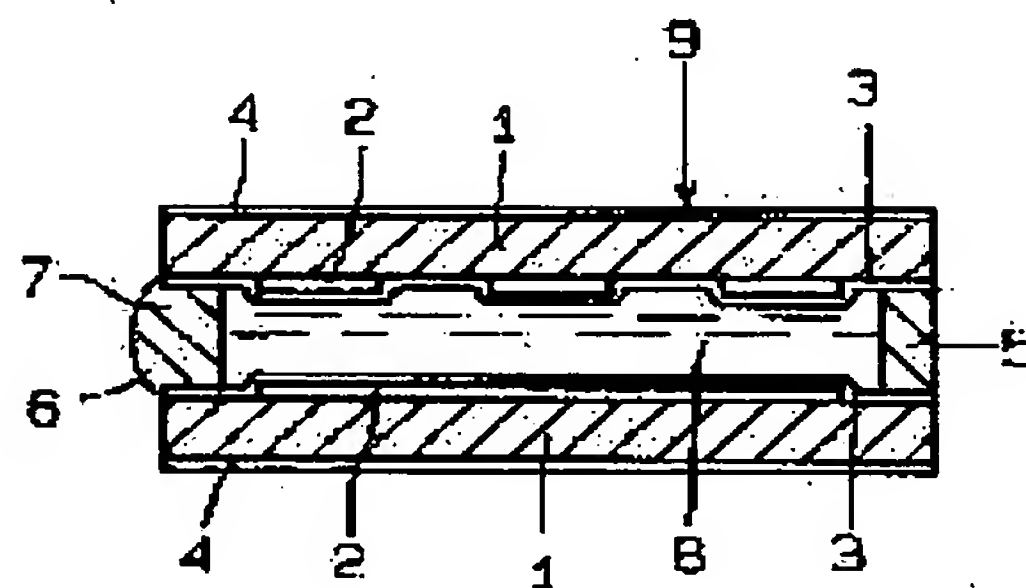
(72)Inventor : HORI SHINICHI  
SAINAI KAZUO  
OTSUKA YUKIO  
KOYA MASAMI

## (54) LIQUID CRYSTAL INJECTION PORT SEALING MATERIAL AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the liquid crystal injection port sealing material which has excellent workability and productivity at the time of producing the liquid crystal display cell, does not generate unequal colors in a liquid crystal, substantially prevents the adhesion of dust and stains on a hardened surface and has good adhesiveness and durability and the liquid crystal display cell.

**CONSTITUTION:** The liquid crystal injection port sealing material of photosetting type is obtd. by mixing polythiol (trimethylol propane tris- $\beta$ -mercapto propionate, etc.), polyene (triallylisocyanurate, etc.) and a photopolymn. initiator (benzophenone, etc.). A functional or non-functional urethane compd. is mixed therewith in some cases. Two sheets of transparent glass substrates 1 with electrodes are disposed to face each other apart a prescribed spacing and the circumference thereof is sealed by a sealing body 5 made of an epoxy resin to form a cell. A liquid crystal 8 is injected from a liquid crystal injection port 6 provided in a part thereof into the cell and this liquid crystal injection port is sealed by the sealing material 7. This sealing material 7 is irradiated with UV rays and is thereby cured to seal the injection port, by which the liquid crystal display cell 9 is produced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3048478

[Date of registration]

24.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Liquid crystal inlet encapsulant which consists of the Pori thiol compounds which have two or more thiol groups in 1 molecule, a polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and a photopolymerization initiator.

[Claim 2] Liquid crystal inlet encapsulant which consists of the Pori thiol compounds which have two or more thiol groups in 1 molecule, the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, an urethane compound, and a photopolymerization initiator.

[Claim 3] The liquid crystal display cel which comes to close the liquid crystal inlet of a cel where liquid crystal was poured in with liquid crystal inlet encapsulant according to claim 1 or 2.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the liquid crystal display cel which used the liquid crystal inlet encapsulant of a photo-curing mold, and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] A liquid crystal display cel sets two transparence substrates with an electrode, makes predetermined spacing counter, seals that perimeter with a suitable seal object, forms a cel, pours in liquid crystal into a cel from the liquid crystal inlet established in that part, closes this liquid crystal inlet using encapsulant, and is produced.

[0003] As encapsulant of a liquid crystal inlet, the acrylic resin liquid of 1 liquid type, or a 2 liquid type hardenability epoxy resin liquid and a photo-curing mold is used widely (for example, refer to JP,3-17625,A and JP,2-235026,A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, at an elevated temperature, 1 liquid type hardenability epoxy resin liquid carries out long duration (for example, 150 degree-Cx 1 hour) heating, and is stiffened, and if it is \*\*\*\*, \*\*, especially productivity are inferior in it.

[0005] 2 liquid type hardenability epoxy resin liquid must be used in fixed time amount, after taking time and effort and mixing, although base resin and a curing agent are mixed, and it is inferior in especially workability.

[0006] An interaction with the liquid crystal of the closure section circumference is strong, and pollutes liquid crystal, and especially the hardenability epoxy resin liquid using an amine system curing agent produces an irregular color.

[0007] Although the acrylic resin liquid of a photo-curing mold is excellent in workability or productivity, an interaction with the liquid crystal of the closure section circumference is strong, liquid crystal is polluted, an irregular color is produced, moreover, surface hardenability is bad, adhesiveness remains in a hardening front face, and dust and dirt tend to adhere to a front face.

[0008] It is in offering the liquid crystal inlet encapsulant with which this invention solves the above-mentioned problem, and the 1st object has good workability and productivity at the time of producing a liquid crystal display cel with encapsulant, and it is moreover hard to produce an irregular color in liquid crystal, and neither dust nor dirt can adhere to a hardening front face easily, and a liquid crystal display cel.

[0009] In addition to the above-mentioned engine performance, even if the 2nd object is used by the harsh environment, it is to offer the liquid crystal inlet encapsulant and the liquid crystal display cel which show a good adhesive property and endurance.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the liquid crystal inlet encapsulant of this invention contains the Pori thiol compounds which have two or more thiol groups in 1 molecule, the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and a photopolymerization initiator, and contains an urethane compound still more preferably.

[0011] Moreover, as for the liquid crystal display cel of this invention, it comes to close the liquid crystal inlet of a cel where liquid crystal was poured in with the above-mentioned liquid crystal inlet encapsulant.

[0012] The Pori thiol compounds used for this invention are the polyfunctional things which have two or more thiol groups in 1 molecule, and the ester of a mercapto carboxylic acid and polyhydric alcohol, aliphatic series, aromatic series Pori thiols, etc. are mentioned. Especially, the ester of a mercapto carboxylic acid and polyhydric alcohol is suitable.

[0013] In the example of the ester of a mercapto carboxylic acid and polyhydric alcohol, there are thioglycolic acid, alpha-mercaptopropionic acid, beta-mercaptopropionic acid, etc. as a mercapto carboxylic acid. As polyhydric alcohol, there are ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, a sorbitol, etc.

[0014] In the example of aliphatic series and aromatic series Pori thiols, there are ethane dithiol, propane dithiol, hexamethylene dithiol, deca methylene dithiol, tolylene -2, 4-dithiol, xylylene dithiol, etc.

[0015] The polyene compound used for this invention is the polyfunctional thing which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and the ester of an allyl alcohol derivative, an acrylic acid, and polyhydric alcohol, other urethane bitter taste lieds, a divinylbenzene, etc. are mentioned.

[0016] In the example of an allyl alcohol derivative, there are triallyl isocyanurate, a triaryl SHIANU rate, diallyl

maleate, a diaryl horse mackerel peat, diallyl phthalate, triallyl trimellitate, tetra-allyl compound pyromellitate, glycerol diaryl ether, trimethylol propane diaryl ether, pentaerythritol, diaryl ether, etc.

[0017] In the example of the ester of an acrylic acid and polyhydric alcohol, there are ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, a sorbitol, etc. as polyhydric alcohol.

[0018] Triallyl isocyanurate or a triaryl SHIANU rate is suitable especially among such polyene compounds.

[0019] Moreover, as an urethane compound used for this invention, into 1 molecule, the monofunctional nature or the polyfunctional thing which has one or more carbon-carbon double bonds is desirable, and univalent [ of the reactant of the poly isocyanate and ethylene nature unsaturated alcohol the poly isocyanate and ethylene nature unsaturated alcohol, and saturation ] or a reactant with polyhydric alcohol is mentioned.

[0020] The urethane compound of the monofunctional nature which has one carbon-carbon double bond is suitable at a point with little contraction after hardening in 1 molecule which univalent [ of the poly isocyanate, ethylene nature unsaturated alcohol, and saturation ] or polyhydric alcohol is made to react, and is obtained especially.

[0021] As an urethane compound, the urethane compound of non-functionality besides the above-mentioned monofunctional nature or a polyfunctional urethane compound is also usable. As such an urethane compound, univalent [ of the poly isocyanate and saturation ] or a reactant with polyhydric alcohol is mentioned.

[0022] In the example of the poly isocyanate, there are tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, diphenylmethane -4, - diisocyanate, dicyclohexyl methane -4, 4'4'- diisocyanate, etc.

[0023] In the example of ethylene nature unsaturated alcohol, there are 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, 2-hydroxy octyl (meta) acrylate, etc.

[0024] In univalent [ of saturation ], or the example of polyhydric alcohol, there are ethanol, propanol, a butanol, an octanol, ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, a sorbitol, etc.

[0025] Moreover, generally as a photopolymerization initiator, benzoin ether compounds, such as aromatic series carbonyl compounds, such as a benzophenone, acetophenone, benzaldehyde, p-amino benzophenone, p, and p'-dimethylamino benzophenone, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, and benzoin butyl ether, are used.

[0026] In addition, diazo compound [ , such as azo system compounds, such as - azobisisobutyronitril, and diazoaminobenzene, ] and 2 and 2 '4, 4'-diazido stilbene-p-phenylene bis-azide can also be used.

[0027] In this invention, as for the compounding ratio of the above-mentioned Pori thiol compounds and a polyene compound, it is desirable to blend so that the thiol group of the Pori thiol compounds and the carbon-carbon double bond of a polyene compound may be set to 2:1-1:2 by the mole ratio, and its 1:1 neighborhoods are the optimal at especially a mole ratio.

[0028] Moreover, when the urethane compound which has a carbon-carbon double bond is blended, it is desirable to blend so that the thiol group of the Pori thiol compounds and the carbon-carbon double bond of the sum total of a polyene compound and an urethane compound may be set to 2:1-1:2 by the mole ratio, and the 1:1 neighborhoods are the optimal at especially a mole ratio.

[0029] In this case, an urethane compound is preferably blended in the range of the 50 - 150 weight section below the 500 weight sections to a total of 100 weight sections of the Pori thiol compounds and a polyene compound.

[0030] Moreover, generally a photopolymerization initiator is preferably blended in 0.05 - 5% of the weight of the range 0.0001 to 10% of the weight to the total quantity of the total quantity of the aforementioned Pori thiol compounds and a polyene compound or this, and an urethane compound.

[0031] In addition, to the above-mentioned photoresist constituent, various kinds of compounding agents usually used, such as adhesive amelioration agents, such as an organosilicon compound, an anti-oxidant, polymerization inhibitor, a bulking agent, a coloring agent, a CHIKISOSOTOROPI agent, a hardening accelerator, a plasticizer, and a surfactant, may be added if needed.

[0032] In this way, the liquid crystal inlet encapsulant of this invention is prepared. The following approaches are adopted in order to produce a liquid crystal display cel using the liquid crystal inlet encapsulant of this invention.

[0033] First, set two transparence plates (an inorganic glass plate or plastic sheet) with transparent electrodes, such as an ITO (mixture of indium oxide and tin oxide) thin film, through suitable spacers (spherical particle of textile glass yarn or a resin system etc.), and spacing is made to counter, it leaves the inlet of liquid crystal, the seal of the perimeter is carried out with suitable seal objects (an epoxy resin, polyimide resin, etc.), and a cel is formed.

[0034] Next, after pouring in liquid crystal into a cel from a liquid crystal inlet, above-mentioned liquid crystal inlet encapsulant closes a liquid crystal inlet, activity light is irradiated at this, encapsulant is stiffened, this closes a liquid crystal inlet, and a liquid crystal display cel is produced.

[0035] Although a nematic liquid crystal, especially the nematic liquid crystal which has a forward dielectric constant anisotropy are generally used as liquid crystal, cholesteric liquid crystal and SUMECHIKKU liquid crystal can also be used.

[0036] As an activity light, the ultraviolet rays by extra-high voltage, high voltage, the low-pressure mercury-vapor lamp, and the metal halide lamp are used, for example. By the exposure of such a light, the liquid crystal inlet encapsulant with which the liquid crystal inlet was filled up carries out a polymerization promptly, and hardens.

[0037]

[Function] The liquid crystal inlet encapsulant of this invention only irradiates light, the above-mentioned Pori thiol



compounds and an above-mentioned polyene compound carry out the addition polymerization of it, is hardened in a short time for several minutes from several seconds, and closes a liquid crystal inlet good.

[0038] The mixture of the Pori thiol compounds and a polyene compound is used as adhesives etc., and stiffening this by ultraviolet rays is known. However, when this is used for a special application like liquid crystal inlet encapsulant, it is not known at all that there is the following remarkable work.

[0039] This encapsulant has good compatibility with liquid crystal, and shows a good adhesive property even in the field which got wet with liquid crystal. Moreover, to liquid crystal, with a proper polarity, while this encapsulant has good compatibility, it has neither reactivity with a liquid crystal molecule, nor an interaction, does not produce the irregular color by contamination of liquid crystal, or it does not disturb the orientation of a liquid crystal molecule.

[0040] Moreover, as for this encapsulant, a polymerization is not checked by oxygen, but rather, as for oxygen, a polymerization is promoted and surface hardening is promoted. or [ furthermore, / that this urethane compound will participate in a reaction if the above-mentioned urethane compound contains in this encapsulant ] — or it is only mixed and the adhesive property of a hardened material and endurance improve by that urethane bond.

[0041]

[Example] Hereafter, the example and the example of a comparison of this invention are shown.

The example 1 triallyl-isocyanurate 38.5 weight section, the trimethylol propane tris-beta-mercaptopropionate 61.5 weight section, and the benzophenone 2.3 weight section were mixed so that it might become uniform liquid, and liquid crystal inlet encapsulant was prepared.

[0042] On the other hand, set the transparence inorganic glass plate 1 of two sheets which vapor-deposited the transparent electrode (ITO thin film) 2 as shown in a sectional view to drawing 1 through the spacer of the spherical particle of a resin system, and fixed spacing was made to counter it, it left the liquid crystal inlet 6, the seal of the perimeter was carried out with the seal object 5 made of an epoxy resin, and the cel was formed. In addition, 3 is the orientation film and 4 is a polarizing plate.

[0043] After pouring in a nematic liquid crystal 8 into a cel from the liquid crystal inlet 6, the aforementioned liquid crystal inlet encapsulant 7 closes the liquid crystal inlet 6, and they are 20 mW/cm<sup>2</sup> to this. The mercury-vapor lamp (ultraviolet rays) was irradiated for 150 seconds, encapsulant was stiffened, the liquid crystal inlet was closed, and the liquid crystal display cel was produced.

[0044] About this liquid crystal display cel, the irregular color produced in the liquid crystal of the closure section circumference was observed visually, and liquid crystal stain resistance was evaluated in four steps, O (there is no irregular color), O (there is an irregular color faintly), \*\* (there are a little irregular colors), and xO (there is an irregular color considerably).

[0045] Moreover, about the liquid crystal display cel, finger touch of the adhesiveness on the front face of a hardened material of the closure section was carried out, and hard facing nature was evaluated in four steps, O (there is no adhesiveness), O (it is faintly adhesive), \*\* (there is a part of adhesiveness), and x (it is considerably adhesive).

[0046] Moreover, the liquid crystal display cel was left under 60 degree-Cx95%RH high-humidity/temperature for 500 hours, the existence of the wrinkling-like air bubbles produced in the hardened material of the closure section was observed visually, and endurance was evaluated in four steps, O (there are no air bubbles), O (there are air bubbles faintly), \*\* (there are a little air bubbles), and-x (air bubbles become in \*\*). The above result is collectively shown in a table 1.

[0047] Taught the example 2 tolylene-diisocyanate 174 weight section to the separable beaker, heated at 50 degrees C, it is dropped at it, 2-hydroxypropyl acrylate 130 weight applying it to this for about 1 hour, and made it react to it, and it is dropped at it, ethanol 46 weight applying it to this for about 30 minutes, it was made to react to it, and the urethane compound which has one carbon-carbon double bond in 1 molecule was compounded.

[0048] This urethane compound 90 weight section, the triallyl isocyanurate 38.5 weight section, the trimethylol propane tris-beta-mercaptopropionate 95 weight section, and the benzophenone 2.3 weight section were mixed so that it might become uniform liquid, and liquid crystal inlet encapsulant was prepared.

[0049] It carried out like the example 1 except having used this liquid crystal inlet encapsulant. The result is collectively shown in a table 1.

[0050] The example of comparison 1 hydroxyethyl acrylate 15 weight section, the ISOBO nil acrylate 50 weight section, urethane acrylate (art resin UN-1000PEP: Neagari industrial company make), and the benzophenone 2.3 weight section were mixed so that it might become uniform liquid, and liquid crystal inlet encapsulant was prepared.

[0051] Using this liquid crystal inlet encapsulant and 20 mW/cm<sup>2</sup> It carried out like the example 1 except having irradiated the mercury-vapor lamp (ultraviolet rays) for 300 seconds. The result is collectively shown in a table 1.

[0052]

[A table 1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
封止剤の組成 (重量部)	・ トリメチロールプロパントリス-β-メルカプトプロピオネート	61.5	95.0	—
	・ トリアリルイソシアヌレート	38.5	38.5	—
	・ 2, 4-トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピルアクリレートとエタノールとの反応物	—	90.0	—
	・ ウレタンアクリレート (アートレジン UN-1000PEP)	—	—	35.0
	・ 2-ヒドロキシエチルアクリレート	—	—	15.0
	・ イソボニルアクリレート	—	—	50.0
	・ ベンゾフェノン	2.3	2.3	2.3
	紫外線 (20 mW/cm <sup>2</sup> ) の照射時間	150 秒	150 秒	300 秒
性能	・ 液晶汚染性 (色むらの程度) ・ 表面硬化性 (粘着の程度) ・ 耐久性 (しわ状気泡の程度) 上記の評価はいずれも5個の液晶表示セルについて◎○△×の4段階で行った。	◎◎◎◎◎ ◎◎◎◎◎ ○○○△△	◎◎◎◎◎ ◎◎◎◎◎ ◎◎◎◎◎	××××× △△××× ◎◎◎◎◎

[0053]  
[Effect of the Invention] Since the Pori thiol compounds with which the liquid crystal inlet encapsulant of this invention has two or more thiol groups in 1 molecule as above-mentioned, the polyene compound which has two or more carbon-carbon double bonds in 1 molecule, and a photopolymerization initiator are contained, workability and productivity are good, hardening is quick at a 1 liquid type, and an adhesive property is [ moreover it is hard to produce an irregular color in liquid crystal after hardening, and neither dust nor dirt can adhere to a hardening front face easily, and ] also good. When an urethane compound contains in the above-mentioned constituent especially, even if used by the harsh environment, a good adhesive property and endurance are shown.

[0054] So, the liquid crystal optical cel which closed the liquid crystal inlet of a cel where liquid crystal was poured in using above liquid crystal inlet \*\*\*\*\*, and was produced has reliable quality, and it can be suitably used for it as a display panel of alphabetic characters, such as a business machine, home electronics, and an automobile instrument, or a notation.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148656

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 2 F 1/1341

識別記号 庁内整理番号  
7348-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-296814

(22)出願日 平成 4 年(1992)11月 6 日

(71)出願人 000198798

積水ファインケミカル株式会社  
大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72)発明者 堀 信一

滋賀県栗太郡栗東町小柿 9 - 3 - 44 - 201

(72)発明者 斎内 和夫

滋賀県大津市朝日が丘 2 - 2 - 48

(72)発明者 大塚 有喜男

京都府宇治市南陵町 1 - 1 - 71

(72)発明者 幸谷 正己

滋賀県草津市東矢倉 3 - 24 - 5

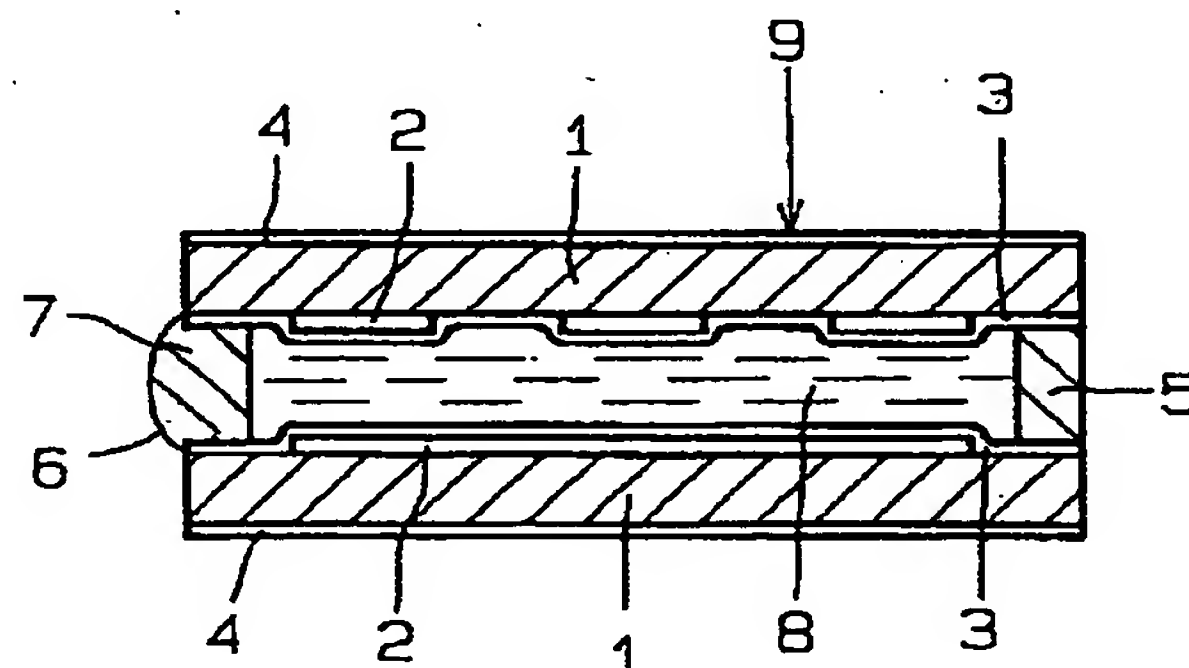
(74)代理人 弁理士 大西 浩

(54)【発明の名称】 液晶注入口封止剤及び液晶表示セル

(57)【要約】

【目的】 液晶表示セルを作製する際の作業性と生産性に優れ、しかも液晶に色むらを生じさせず、また硬化表面に埃や汚れが付着しにくく、接着性や耐久性のよい液晶注入口封止剤及び液晶表示セルを得る。

【構成】 ポリチオール（トリメチロールプロパントリス-β-メルカプトプロピオネート等）と、ポリエー（トリアリルイソシアヌレート等）と、光重合開始剤（ベンゾフェノン等）を混合して光硬化型の液晶注入口封止剤を得る。なお、これに官能性又は非官能性のウレタン化合物を混合する場合もある。二枚の電極付きの透明ガラス板 1 を、所定の間隔をおいて対向させ、その周囲をエポキシ樹脂製のシール体 5 で封着してセルを形成し、その一部に設けた液晶注入口 6 からセル内に液晶 8 を注入し、この液晶注入口を上記の封止剤 7 で塞ぎ、これに紫外線を照射して封止剤 7 を硬化させて封止し、液晶表示セル 9 を作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とからなる液晶注入口封止剤。

【請求項2】 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、ウレタン化合物と、光重合開始剤とからなる液晶注入口封止剤。

【請求項3】 液晶が注入されたセルの液晶注入口が、請求項1又は2記載の液晶注入口封止剤により封止されてなる液晶表示セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、光硬化型の液晶注入口封止剤及びこれを用いた液晶表示セルに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示セルは、二枚の電極付き透明基板を、所定の間隔をおいて対向させ、その周囲を適当なシール体で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、この液晶注入口を封止剤を用いて封止して作製される。

【0003】液晶注入口の封止剤としては、1液型又は2液型の硬化性エポキシ樹脂液や光硬化型のアクリル系樹脂液が広く使用されている（例えば、特開平3-17625号公報及び特開平2-235026号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、1液型の硬化性エポキシ樹脂液は、高温で長時間（例えば150℃×1時間）加熱して硬化させねばならず、特に生産性が劣る。

【0005】2液型の硬化性エポキシ樹脂液は、主剤と硬化剤を混合するのに手間がかかり、また混合したあと一定時間内に使用せねばならず、特に作業性が劣る。

【0006】特に、アミン系硬化剤を用いた硬化性エポキシ樹脂液は、封止部周辺の液晶との相互作用が強く、液晶を汚染し色むらを生じる。

【0007】光硬化型のアクリル系樹脂液は、作業性や生産性は優れているが、封止部周辺の液晶との相互作用が強く、液晶を汚染し色むらを生じ、しかも表面の硬化性が悪く硬化表面に粘着性が残り、表面に埃や汚れが付着しやすい。

【0008】この発明は、上記の問題を解決するもので、第1の目的は、液晶表示セルを作製する際の作業性と生産性がよく、しかも液晶に色むらが生じにくく、また硬化表面に埃や汚れが付着しにくい液晶注入口封止剤及び液晶表示セルを提供することにある。

【0009】第2の目的は、上記の性能に加えて、過酷な環境で使用されても良好な接着性と耐久性を示す液晶

注入口封止剤及び液晶表示セルを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明の液晶注入口封止剤は、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とを含有し、さらに好ましくは、ウレタン化合物を含有する。

【0011】また、この発明の液晶表示セルは、液晶が注入されたセルの液晶注入口が、上記の液晶注入口封止剤により封止されてなるものである。

【0012】この発明に用いるポリチオール化合物は、1分子中に2個以上のチオール基を有する多官能性のもので、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル類、脂肪族及び芳香族ポリチオール類等が挙げられる。特に、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル類が好適である。

【0013】メルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル類の例で、メルカプトカルボン酸としては、チオグリコール酸、 $\alpha$ -メルカプトプロピオン酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸等がある。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等がある。

【0014】脂肪族及び芳香族ポリチオール類の例では、エタンジチオール、プロパンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール、トリレン-2,4-ジチオール、キシリレンジチオール等がある。

【0015】この発明に用いるポリエン化合物は、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有する多官能性のもので、アリルアルコール誘導体、アクリル酸と多価アルコールとのエステル類、その他ウレタンアクリート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0016】アリルアルコール誘導体の例では、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレエート、ジアリルアジペート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート、グリセリンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトール、ジアリルエーテル等がある。

【0017】アクリル酸と多価アルコールとのエステル類の例で、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等がある。

【0018】このようなポリエン化合物のうち、特に、トリアリルイソシアヌレート又はトリアリルシアヌレー



トが好適である。

【0019】また、この発明に用いるウレタン化合物としては、1分子中に1個以上の炭素-炭素二重結合を有する単官能性又は多官能性のものが好ましく、ポリイソシアネートとエチレン性不飽和アルコールとの反応物、ポリイソシアネートとエチレン性不飽和アルコールと飽和の1価又は多価アルコールとの反応物等が挙げられる。

【0020】特に、ポリイソシアネートとエチレン性不飽和アルコールと飽和の1価又は多価アルコールとを反応させて得られる、1分子中に1個の炭素-炭素二重結合を有する単官能性のウレタン化合物が、硬化後の収縮が少ない点で好適である。

【0021】ウレタン化合物としては、上記の単官能性又は多官能性のウレタン化合物のほか、非官能性のウレタン化合物も使用可能である。このようなウレタン化合物としては、ポリイソシアネートと飽和の1価又は多価アルコールとの反応物等が挙げられる。

【0022】ポリイソシアネートの例では、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等がある。

【0023】エチレン性不飽和アルコールの例では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート等がある。

【0024】飽和の1価又は多価アルコールの例では、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等がある。

【0025】また、光重合開始剤としては、一般に、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ペンズアルデヒド、p-アミノベンゾフェノン、p, p'-ジメチルアミノベンゾフェノン等の芳香族カルボニル化合物、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等のベンゾインエーテル化合物が使用される。

【0026】その他、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、ジアゾアミノベンゼン等のジアゾ系化合物、4, 4'-ジアジドスチルベン-p-フェニレンビスアジドも使用することができる。

【0027】この発明において、上述のポリチオール化合物とポリエン化合物との配合比は、ポリチオール化合物のチオール基とポリエン化合物の炭素-炭素二重結合とが、モル比で2:1~1:2となるように配合するの

が好ましく、特にモル比で1:1付近が最適である。

【0028】また、炭素-炭素二重結合を有するウレタン化合物が配合される場合は、ポリチオール化合物のチオール基と、ポリエン化合物及びウレタン化合物の合計の炭素-炭素二重結合とが、モル比で2:1~1:2となるように配合するのが好ましく、特にモル比で1:1付近が最適である。

【0029】この場合、ウレタン化合物は、ポリチオール化合物とポリエン化合物の合計100重量部に対して、500重量部以下、好ましくは50~150重量部の範囲で配合される。

【0030】また光重合開始剤は、一般に、前記のポリチオール化合物とポリエン化合物との合計量、或いはこれ等とウレタン化合物との合計量に対して、0.0001~10重量%、好ましくは0.05~5重量%の範囲で配合される。

【0031】なお、上記の光硬化性組成物には、必要に応じて、有機珪素化合物等の接着性改良剤、酸化防止剤、重合禁止剤、充填剤、着色剤、チキソトロピー剤、硬化促進剤、可塑剤、界面活性剤等の通常用いられる各種の配合剤を添加してもよい。

【0032】こうして、この発明の液晶注入口封止剤が調製される。この発明の液晶注入口封止剤を用いて液晶表示セルを作製するには、例えば、次のような方法が採用される。

【0033】まず、ITO(酸化インジウム及び酸化錫の混合物)薄膜等の透明電極付きの二枚の透明板(無機ガラス板又はプラスチック板)を、適当なスペーサー(ガラス系又は樹脂系の球状微粒子など)を介して、間隔をおいて対向させ、その周囲を液晶の注入口を残して適当なシール体(エポキシ樹脂やポリイミド樹脂など)でシールしてセルを形成する。

【0034】次に、液晶注入口からセル内に液晶を注入した後、液晶注入口を上述の液晶注入口封止剤で塞ぎ、これに活性光を照射して封止剤を硬化させ、それにより液晶注入口を封止して、液晶表示セルを作製する。

【0035】液晶としては、一般に、ネマチック液晶、特に正の誘電率異方性を有するネマチック液晶が用いられるが、コレステリック液晶やスメチック液晶も使用できる。

【0036】活性光としては、例えば、超高圧、高圧、低圧の水銀灯、メタルハライドランプによる紫外線が用いられる。このような光の照射により、液晶注入口に充填された液晶注入口封止剤が速やかに重合して硬化する。

【0037】

【作用】この発明の液晶注入口封止剤は、光を照射するだけで、前述のポリチオール化合物とポリエン化合物とが付加重合して数秒から数分の短時間で硬化し、液晶注入口を良好に封止する。

【0038】ポリチオール化合物とポリエーテル化合物との混合物を接着剤等として使用し、これを紫外線で硬化させることは知られている。しかし、これを液晶注入口封止剤のような特殊な用途に使用した時に、次のような顕著な働きのあることは全く知られていない。

【0039】この封止剤は液晶との相溶性がよく、液晶で濡れた面でも良好な接着性を示す。また、この封止剤は液晶に対して適正な極性を持ち相溶性がよいと同時に、液晶分子との反応性や相互作用がなく、液晶の汚染による色むらを生じたり液晶分子の配向を乱すことがない。

【0040】また、この封止剤は酸素により重合が阻害されず、むしろ酸素は重合を促進させ、表面の硬化が促進される。さらに、この封止剤に前述のウレタン化合物が含有されていると、このウレタン化合物が反応に与るか或いは単に混合され、そのウレタン結合により、硬化物の接着性や耐久性が向上する。

【0041】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

#### 実施例 1

トリアリルイソシアヌレート 38.5 重量部と、トリメチロールプロパントリス-β-メルカプトプロピオネート 61.5 重量部と、ベンゾフェノン 2.3 重量部とを、均一な液となるように混合して液晶注入口封止剤を調製した。

【0042】一方、図 1 に断面図で示すように、透明電極（ITO 薄膜）2 を蒸着した二枚の透明無機ガラス板 1 を、樹脂系の球状微粒子のスペーサーを介して一定の間隔をおいて対向させ、その周囲を液晶注入口 6 を残してエポキシ樹脂製のシール体 5 でシールしてセルを形成した。なお、3 は配向膜、4 は偏光板である。

【0043】液晶注入口 6 からセル内にネマチック液晶 8 を注入した後、液晶注入口 6 を前記の液晶注入口封止剤 7 で塞ぎ、これに 20 mW/cm<sup>2</sup> 水銀灯（紫外線）を 150 秒照射して封止剤を硬化させ、液晶注入口を封止して、液晶表示セルを作製した。

【0044】この液晶表示セルについて、封止部周辺の液晶に生じる色むらを目視で観察し、◎（色むらが全くない）、○（色むらが微かにある）、△（色むらが少しある）、×○（色むらがかなりある）の 4 段階で液晶汚

染性の評価を行った。

【0045】また、液晶表示セルについて、封止部の硬化物表面の粘着性を指触し、◎（粘着性が全くない）、○（粘着性が微かにある）、△（粘着性が少しある）、×（粘着性がかなりある）の 4 段階で表面硬化性の評価を行った。

【0046】また、液晶表示セルを、60℃×95%RH 高温高湿下に 500 時間放置し、封止部の硬化物に生じるしわ状気泡の有無を目視で観察し、◎（気泡が全くない）、○（気泡が微かにある）、△（気泡が少しある）、×（気泡がかなりある）の 4 段階で耐久性の評価を行った。以上の結果をまとめて表 1 に示す。

#### 【0047】実施例 2

トリレンジイソシアヌレート 17.4 重量部をセパラブルビーカーに仕込み 50℃に加熱し、これに 2-ヒドロキシプロピルアクリレート 13.0 重量部を約 1 時間かけて滴下して反応させ、これにエタノール 4.6 重量部を約 30 分かけて滴下して反応させて、1 分子中に 1 個の炭素-炭素二重結合を有するウレタン化合物を合成した。

【0048】このウレタン化合物 9.0 重量部と、トリアリルイソシアヌレート 38.5 重量部と、トリメチロールプロパントリス-β-メルカプトプロピオネート 9.5 重量部と、ベンゾフェノン 2.3 重量部とを、均一な液となるように混合して液晶注入口封止剤を調製した。

【0049】この液晶注入口封止剤を使用したこと以外は実施例 1 と同様に行った。その結果をまとめて表 1 に示す。

#### 【0050】比較例 1

ヒドロキシエチルアクリレート 1.5 重量部と、イソボルンアクリレート 5.0 重量部と、ウレタンアクリレート（アートレジン UN-1000 PEP：根上工業社製）と、ベンゾフェノン 2.3 重量部とを均一な液となるように混合して、液晶注入口封止剤を調製した。

【0051】この液晶注入口封止剤を使用すること、及び 20 mW/cm<sup>2</sup> 水銀灯（紫外線）を 300 秒照射したこと以外は実施例 1 と同様に行った。その結果をまとめて表 1 に示す。

【0052】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
封止剤の組成 (重量部)	・トリメチロールプロパントリス-β-メルカプトプロピオネート	61.5	95.0	—
	・トリアリルイソシアヌレート	38.5	38.5	—
	・2,4-トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピルアクリレートとエタノールとの反応物	—	90.0	—
	・ウレタンアクリレート (アートレジン UN-1000PEP)	—	—	35.0
	・2-ヒドロキシエチルアクリレート	—	—	15.0
	・イソボニルアクリレート	—	—	50.0
	・ベンゾフェノン	2.3	2.3	2.3
	紫外線 (20 mW/cm <sup>2</sup> ) の照射時間	150 秒	150 秒	300 秒
性能	・液晶汚染性 (色むらの程度)	◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎	×××××
	・表面硬化性 (粘着の程度)	◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎	△△×××
	・耐久性 (しわ状気泡の程度)	◎◎△△	◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎
	上記の評価はいずれも5個の液晶表示セルについて◎○△×の4段階で行った。			

#### 【0053】

【発明の効果】 上述の通り、この発明の液晶注入口封止剤は、1分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物と、1分子中に2個以上の炭素-炭素二重結合を有するポリエン化合物と、光重合開始剤とを含有するので、一液型で硬化が速く、作業性と生産性が良好で、しかも硬化後に液晶に色むらを生じにくく、また硬化表面に埃や汚れが付着しにくく、接着性もよい。特に、上記の組成物にウレタン化合物が含有されると、過酷な環境で使用されても良好な接着性や耐久性を示す。

【0054】 それゆえ、液晶が注入されたセルの液晶注入口を、上記の液晶注入口封止剤を用いて封止して作製された液晶光学セルは、信頼性の高い品質を有し、事務機器、家電製品、自動車計器などの文字や記号の表示

パネルとして好適に使用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の液晶表示セルの一例を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 透明無機ガラス板
- 2 透明電極
- 3 配向御膜
- 4 偏光板
- 5 シール体
- 6 液晶注入口
- 7 液晶注入口封止剤
- 8 液晶
- 9 液晶表示セル

【図1】

